

Docket No.: 71025-011

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of : Customer Number: 20277

**Yasuhiro ONO, et al.** : Confirmation Number:

Serial No.: : Group Art Unit:

Filed: April 21, 2004 : Examiner:

For: THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL, THERMOELECTRIC CONVERSION  
ELEMENT USING THE MATERIAL, AND ELECTRIC POWER GENERATION METHOD AND  
COOLING METHOD USING THE ELEMENT

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No. 2003-116840, filed April 22, 2003**

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

  
Michael E. Fogarty  
Registration No. 36,139

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 MEF:mcw  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: April 21, 2004**

71025-011  
Y. ONO et al.  
April 21, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 2 2 日

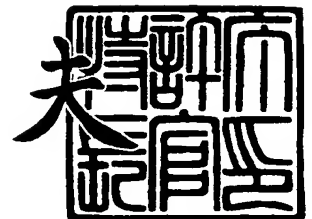
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 1 6 8 4 0  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 1 1 6 8 4 0 ]

出 願 人  
Applicant(s): 松 下 電 器 産 業 株 式 会 社

2 0 0 4 年 2 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 4 6 3 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033850091

【提出日】 平成15年 4月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 35/14

【発明者】

    【住所又は居所】 宮城県名取市下増田字六角 2 0 - 2

    【氏名】 小野 泰弘

【発明者】

    【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区八幡 2 - 1 6 - 2 9 - 2 0 1

    【氏名】 稲山 伸悟

【発明者】

    【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区三神峯一丁目 3 - 1 - 2 0 6

    【氏名】 宮崎 譲

【発明者】

    【住所又は居所】 宮城県仙台市八木山南四丁目 3 - 2 2

    【氏名】 梶谷 剛

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 四橋 聡史

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 足立 秀明

【特許出願人】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱電変換材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主成分が組成式  $XYZ$  で記述されるハーフホイスラー合金であることを特徴とする熱電変換材料。ここで、 $X$  は 5 A 族元素から選択された少なくとも 1 種類の元素からなり、 $Y$  は  $Co$ 、 $Rh$  および  $Ir$  からなる群から選択された少なくとも 1 種類の元素からなり、 $Z$  は  $Sn$ 、 $Ge$  からなる群から選択された少なくとも 1 種類の元素からなることを特徴とする。

【請求項 2】 前記組成式の元素  $Z$  の一部が元素  $W$  で置換された主成分が組成式  $XY(Z_{1-x}W_x)$  ( $0 < x < 0.5$ ) で記述されるハーフホイスラー合金であることを特徴とする請求項 1 記載の熱電変換材料。ここで  $W$  は、 $In$ 、 $Sb$  からなる群から選択された少なくとも 1 種類の元素からなることを特徴とする。

【請求項 3】 上記の組成式において  $X$  が  $Nb$  であり、 $Y$  が  $Co$  であり、 $Z$  が  $Sn$  である請求項 1 または 2 記載の熱電変換材料。

【請求項 4】 上記の組成式において  $X$  が  $Nb$  であり、 $Y$  が  $Co$  であり、 $Z$  が  $Sn$  であり、 $W$  が  $Sb$  である請求項 2 の熱電変換材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ペルチェ効果やゼーベック効果による熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換を行う熱電変換材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱電発電はゼーベック効果、すなわち物質の両端に温度差をつけるとその温度差に比例して生じる熱起電力を利用して熱のエネルギーを直接電気エネルギーに変換する技術であり、外部に負荷を接続して閉回路を構成することにより電力を取り出すことが出来る。この技術は僻地用電源、宇宙用電源、軍事用電源等として一部で実用化されている。

【0003】

また熱電冷却はペルチェ効果、すなわち例えば p 型半導体と n 型半導体といったキャリアの符号の違う2つの物質を熱的に並列に、かつ電氣的に直列につないで電流を流したときに、キャリアの符号の違いが熱流の向きの違いに反映することを利用して接合部を吸熱する技術である。この技術は、宇宙ステーションにおける電子機器の冷却などの局所冷却、ワインクーラーなどの用途に利用されている。

#### 【 0 0 0 4 】

現在は特に、室温付近で高い熱電性能を示し冷却用途に使用できる材料、また発電用途として室温から高温度領域間の広い温度範囲で高い熱電性能を示す材料が応用展開に極めて有用であるとして、様々な材料系が候補として合成され、研究が進められている。

#### 【 0 0 0 5 】

通常これらの熱電素子における性能は性能指数  $Z$  または絶対温度をかけて無次元化された性能指数  $ZT$  で評価される。 $ZT$  は、物質の  $S$  =ゼーベック係数、 $r$  =電気抵抗率、 $k$  =熱伝導率、を用いて  $ZT = S^2 / rk$  で記述される量である。現在のところ、その性能として  $ZT = 1$  の壁を概ね超えていない。これは、前記  $S$ 、 $r$ 、 $k$  は基本的に全てキャリア密度の関数であり、独立に変化させることが難しいという事情によるものである。またもうひとつの指標として性能の出力因子  $P$  がある。これは、上記のゼーベック係数  $S$  と電気抵抗率  $r$  を用いて  $P = S^2 / r$  で記述される量である。

#### 【 0 0 0 6 】

一方でホイスラー合金、ハーフホイスラー合金は主にその磁性と電気伝導を中心に研究が進められてきた。図1に組成式  $XYZ$  で記述されるハーフホイスラー合金の結晶構造を示す。 $X$  の位置と  $Z$  の位置で構成される空間の中に  $Y$  の位置に元素が存在する格子と、この位置が空孔になっている格子が交互に並んだ形になっている。全ての  $Y$  の位置に元素が入った組成式  $XY_2Z$  で記述される物質群はホイスラー合金と呼ばれる。ホイスラー合金と比べると、ハーフホイスラー合金は2つ入りうる  $Y$  の位置の元素を1つずつ抜いた構造となっている。

#### 【 0 0 0 7 】

ホイスラー合金に対して、組成式において元素をひとつ抜いたハーフホイスラー合金のほうが、平均的な物質の格子定数が約4.2Åとホイスラー合金の約3.0Åより大きいため、半導体、半金属といった単純な金属状態以外の状態を実現しやすいという特徴がある。また、こういった半導体を示すハーフホイスラー合金のなかでも特に良い熱電特性を示すものとして、例えば特許文献1で示されているような構成元素の組み合わせ指針が報告されている。

#### 【0008】

ここでは、電子軌道のs軌道、p軌道、およびd軌道における不十分な電子充填状態を解消して、中性原子を構成する中性構成原子と、電子軌道のs軌道、p軌道、およびd軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陽イオンを構成する陽イオン構成原子と、電子軌道のs軌道、p軌道、およびd軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陰イオンを構成する陰イオン構成原子とを、前記陽イオン構成原子と前記陰イオン構成原子とに基づく電荷バランスを平行させるように組み合わせて構成したハーフホイスラー型化合物の熱電変換材料が特に良い性能指数を持つと報告されている。

#### 【0009】

##### 【特許文献1】

特開 2001-189495号公報

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従来産業用に用いられている代表的な熱電変換材料は $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系や $\text{PbTe}$ 系のものであるが、これらの物質は環境への影響という観点からは好ましいものではない。また、耐熱性や耐酸化性に乏しいため、高温における気化蒸発や酸化分解とそれによる毒性や環境汚染、さらに原料・製造・リサイクルに関わるコストやリスク観点からも好ましいものではない。さらに、これらの物質はいずれも温度依存性が大きく、良好な性能を示す温度範囲はきわめて狭い。また、これらの問題を解決するべくハーフホイスラー合金の物質群でも研究が少しずつ進められているが、まだ十分な性能は得られていない。

#### 【0011】

本発明は、従来の熱電発電材料におけるこのような問題点を解決するためになされたものであり、また特許文献1で示されているような構成元素の組み合わせ指針の範疇ではなく、かつこの性能を上回る材料の可能性を広く求め、性能指数が高く、また室温以上の広い温度範囲で有効な熱電変換材料について鋭意研究、開発を続けた結果、これまでは性能的に劣ると考えられていた新しい組成のハーフホイスラー合金において、優れた熱電変換を示し熱電変換材料として極めて有効である物質群を見出し、本発明に到達するに至った。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は主成分が組成式 $XYZ$ で記述されるハーフホイスラー合金であり、 $X$ は5A族元素から選択された少なくとも1種類の元素からなり、 $Y$ は $Co$ 、 $Rh$ および $Ir$ からなる群から選択された少なくとも1種類の元素からなり、 $Z$ は $Sn$ 、 $Ge$ からなる群から選択された少なくとも1種類の元素からなることを特徴とする熱電変換材料を提供する。

#### 【0013】

また本発明は、前記組成式の元素 $Z$ の一部が元素 $W$ で置換された主成分が組成式 $XY(Z_{1-x}W_x)$  ( $0 < x < 0.5$ ) で記述されるハーフホイスラー合金であり、ここで $W$ は $In$ 、 $Sb$ からなる群から選択された少なくとも1種類の元素からなることを特徴とする熱電変換材料を提供する。

#### 【0014】

また本発明は、組成式 $NbCoSn$ で記述されるハーフホイスラー合金であることを特徴とする熱電変換材料を提供し、また本発明は、組成式 $NbCo(Sn_{1-x}Sb_x)$ で記述されるハーフホイスラー合金であることを特徴とする熱電変換材料を提供する。

#### 【0015】

本発明のホイスラー合金の構成原子は、全て陽イオンもしくは陰イオンになるものであり、電子軌道のs軌道、p軌道、およびd軌道における不十分な電子充填状態を解消して中性原子を構成する中性構成原子を含まないことを特徴としている。また本発明に係る熱電変換材料は250Kから800K以上にも及ぶ広い温



度範囲で高い熱電変換特性を有し、しかも原材料がニオブ、コバルト、スズ等といった比較的安価で入手しやすく合成しやすい元素で構成されており、また高温側で特に良い性能を示す。

#### 【 0 0 1 6 】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係るハーフホイスラー合金は各種ハーフホイスラー合金を製造する場合と同様にして製造でき、その作成方法としては、アークメルト法、高周波溶解法などが挙げられる。また、これらのハーフホイスラー合金を単結晶として合成する場合には、その原料混合物を溶融し、その溶融物を徐冷しながら成長させることにより製造することが出来る。また、一部の元素を S b、I n 等に置換する場合はこれらの単体の粉末を添加して製造される。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明の合金は、単結晶でも多結晶であっても良い。一般に単結晶のほうが良い特性を持つが、単結晶よりもむしろ多結晶のほうが結晶の作成が容易であり量産性には向くというそれぞれの特徴がある。

#### 【 0 0 1 8 】

ホイスラー合金に比べると、元素をひとつ抜いたハーフホイスラー合金のほうの平均的な物質の格子定数が約 0. 4 2 n m とホイスラー合金の約 0. 3 0 n m より大きいために、半導体、半金属といった単純な金属状態以外の状態を実現しやすいという特徴があるため、一般にホイスラー合金よりもハーフホイスラー合金のほうが高い熱電性能が実現される。

#### 【 0 0 1 9 】

また一般的にはそれぞれの元素における電気陰性度の差が小さいために、これらの合金の電子状態は基本的に価数の共有結合で理解される。ごく少数の例外を除いてその価数の合計が8もしくは18の閉殻構造になったときにフェルミ準位近傍にバンドギャップが開き、半導体もしくは低温における半金属の性質が実現される。

#### 【 0 0 2 0 】

このとき構成元素として遷移金属や、最外殻電子に d 電子を有する金属を含んでいると、従来知られていた半導体とは異なり、局在性の良い d 電子と遍歴性の良い s 電子、p 電子の混成したバンドが伝導帯および価電子帯に形成される。この混成バンドにより、伝導を担うフェルミ準位付近の状態密度は通常の半導体よりも大きくなり、従来の半導体よりも電気伝導が良くかつ、ゼーベック係数の大きい材料が実現される。

#### 【0021】

またハーフホイスラー合金は元素置換が容易であり、かつその効果が敏感に物性に影響を及ぼすという特徴をもっている。すなわち、元素を置換し、フェルミ準位近傍の状態を少し変化させるだけで物性を操作することが可能である。換言すれば、ゼーベック係数を増大させて、かつ電気抵抗率および熱伝導率を下げることも可能であり、ドーピングによって従来にはなかったような高い性能指数を得ることが出来る。

#### 【0022】

組成式  $XYZ$  で記述されるハーフホイスラー合金のなかでも、X は 5 A 族元素から選択された少なくとも 1 種類の元素からなり、Y は Co, Rh および Ir からなる群から選択された少なくとも 1 種類の元素からなり、Z は Sn, Ge からなる群から選択された少なくとも 1 種類の元素からなる化合物は、半導体的な電気輸送現象を示し、かつ狭いバンドギャップを持つことから、高い熱電性能を示す。

#### 【0023】

また、これらの化合物における Sn, Ge のかわりに Sb, もしくは In をドーピングすると半導体的な振る舞いの中にキャリアをドーピングすることになり、電気輸送現象をキャリアのドーピング量で操作することが出来る。上述にあるとおり、この操作によりゼーベック係数を増大させて、かつ電気抵抗率および熱伝導率を下げる事が可能であり、ドーピングによって従来にはなかったような、さらに高い性能指数を得ることが出来る。

#### 【0024】

このキャリアの最適なドーピング量は元素の組み合わせにも依存するが、少なくと

も 50%以下、より望ましくは 10%以下、さらにより望ましくは 0%を越えて 2%以下であるのがよい。このドーピング量が 50%以上になると、物質の電子状態は半導体的というよりもむしろ金属的になり高い熱電特性を得ることが出来なくなる。

#### 【0025】

組成式 XYZ で記述されるハーフホイスラー合金のなかでも、X を Nb に、Y を Co に、Z を Sn に選択して構成される化合物は特に高い熱電性能を示し、また Sn を Sb でそれぞれ 1%もしくは 2%置換した組成式  $\text{NbCo}(\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x)$  ( $x = 0.01, 0.02$ ) で記載されるハーフホイスラー合金は、さらに高い熱電性能を示す。従って、 $\text{NbCo}(\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x)$  (ここで、 $0 < x \leq 0.02$  である) がより好ましいと考えられる。

#### 【0026】

また、この組成式 XYZ で記述されるハーフホイスラー合金のなかには焼結することによって熱電性能が向上するものがある。焼結の効果とドーピングの効果とを相乗させることにより、より性能の高い熱電変換材料を得ることが出来る。

#### 【0027】

NbCoSn を含む本発明に係るハーフホイスラー合金は従来産業用に用いられている代表的な熱電変換材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系や PbTe 系のもののピーク値を超えることはないが、250 K から 800 K と幅広い温度領域にわたって良い特性を示し、しかもこの温度領域である限り温度の上昇とともにその性能は増加しつづけるので、排熱発電等の用途にきわめて有効である。また、本材料の構成元素は、ニオブ、コバルト、スズ等といった比較的安価で入手しやすく合成しやすい元素で構成されており、特に民生用に適用する場合において大いに有利である。

#### 【0028】

##### 【実施例】

本実施例では NbCoSn の組成式で記載されるハーフホイスラー合金と  $\text{NbCo}(\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x)$  ( $x = 0.01, 0.02$ ) の組成式で記載されるハーフホイスラー合金の双方の性質について記載し、また両者の比較についても記載す

る。

#### 【0029】

NbCoSn および NbCo(Sn<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>) (x=0.01, 0.02) の組成式を有するハーフホイスラー合金を製造し、その結晶構造中の原子配置と熱電特性を調べた。

#### 【0030】

(製法)

まず、本実施例において用いられたハーフホイスラー合金の製法を述べる。

Nb, Co, Sn とともに純度 99.9% の単体粉末の原料を使用し、Sb については純度 99.7% の単体粉末の原料を準備した。

#### 【0031】

これらの組成をそれぞれ上記組成式に基づく化学量論的割合にあわせて秤量し、これらを均一になるまで混合し、ペレット状に成型した。水冷銅（ハース）にこのペレットを置き真空状態にした上で Ar ガスを導入し、300 mmHg の Ar ガス雰囲気中でアーク溶解した。このときのアーク電圧は 18～20 V、アーク電流は 120～130 A である。アーク溶解により得られた合金物質は、組成が均一となるように必要回数再溶解を繰り返した。

#### 【0032】

なお、試料は NbCoSn および NbCo(Sn<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>) (x=0.01, 0.02) の 3 種類の試料をそれぞれ 2 つずつ用意し、そのうちの 1 つずつを真空中において 850℃ で 6 日間熱処理を加えた。

#### 【0033】

(評価方法)

次に、上記のハーフホイスラー合金の評価方法を述べる。

評価方法としては、まず X 線回折法により所望の物質が得られているかを確認した。図 2 にその結果が示されているように、いずれのピークも鋭いものが観測され、ハーフホイスラー合金の結晶構造をとっていることが確認された。

#### 【0034】

次に、液体窒素温度 (77 K) から 873 K までの温度範囲において温度差熱起

電力法によりゼーベック係数を測定した。図3および以下の表1にその結果を示す。図3は、表1に基づいてプロットしたグラフである。

【0035】

【表1】

### ゼーベック係数( $\mu\text{V/K}$ )

	200℃	400℃	600℃	800℃
ゼーベック係数(熱処理前)				
Sb 0%	-47.825	-110.73	-142.32	-174.18
Sb 1%	-43.412	-107.98	-148.73	-191
Sb 2%	-53.917	-109.87	-150.34	-188.33
	200℃	400℃	600℃	800℃
ゼーベック係数(熱処理後)				
Sb 0%	-94.091	-144.45	-178.21	-203.76
Sb 1%	-70.752	-131.27	-166.99	-199.61
Sb 2%	-47.956	-117.96	-161.84	-199.97

【0036】

図3および表1から理解されるように、全ての試料において室温で約 $-90\mu\text{V/K}$ のゼーベック係数が得られ、そこから800Kを超える温度領域までその絶対値は増加しつづけている。熱処理前の結果では、ゼーベック係数の絶対値はSbのドーピングによって大きな変化は受けていない。熱処理を加えることによってゼーベック係数の絶対値は大きくなっているが、熱処理後はSbのドーピングすることによってゼーベック係数の絶対値は減少した。

【0037】

次に、図4および以下の表2に直流四端子法で測定した電気抵抗率の結果を示す。図4は、表2に基づいてプロットしたグラフである。

【0038】

【表 2】

電気抵抗率 ( $m\Omega \text{ cm}$ )

	200℃	400℃	600℃	800℃
電気抵抗率(熱処理前)				
Sb 0%	0.79322	0.97831	1.2139	1.5059
Sb 1%	0.57382	0.79904	1.1247	1.3889
Sb 2%	0.57175	0.77339	0.98769	1.2616
	200℃	400℃	600℃	800℃
電気抵抗率(熱処理後)				
Sb 0%	2.2955	2.2258	2.8072	3.4237
Sb 1%	1.2723	1.7635	2.4245	3.0948
Sb 2%	0.61829	1.0246	1.4897	2.0012

## 【0 0 3 9】

図 4 および表 2 から理解されるように、まず、熱処理前では室温で全ての試料が  $0.8 \mu\Omega \text{ cm}$  以下と、 $-90 \mu\text{V/K}$  という高いゼーベック係数から通常想定される電気抵抗率よりもかなり低い値を示しており、この物質の熱電性能が非常に高いことが示されている。さらに、Sb をドーピングすることにより電気抵抗率の減少が確認された。これは Sb ドーピングにより、半導体的な振る舞いを示す試料にキャリアが注入されたことを示唆している。この状態を前記の結果におけるゼーベック係数の結果とあわせて考えると、Sb によるキャリアドーピングによりゼーベック係数は変化しないにもかかわらず、電気抵抗率が減少しており、Sb ドーピングにより熱電性能がさらに改善していることが示された。

## 【0 0 4 0】

図 4 および表 2 に示されているとおり、熱処理によって電気抵抗率は増加しているが、Sb をドーピングしたときの電気抵抗率の減少は熱処理前に比べて顕著であることであり、Sb を 2 % 加えるだけで電気抵抗がほぼ半分になることが確認された。このことは熱処理と、ドーピング量をコントロールすることにより更なる熱電性能の増大を示唆している。

## 【0 0 4 1】

最後に、それぞれのサンプルにおける出力因子  $P = S^2/r$  の結果を図 5 および以下の表 3 に示す。図 5 は、表 3 に基づいてプロットしたグラフである。

## 【0 0 4 2】

【表 3】

出力因子( $\times 10^{-4} \text{W/m} \cdot \text{K}$ )

	200℃	400℃	600℃	800℃
出力因子(熱処理前)				
Sb 0%	0.00508	0.01561	0.02288	0.02729
Sb 1%	0.00328	0.01459	0.01967	0.02487
Sb 2%	0.00298	0.01253	0.01668	0.01943
	200℃	400℃	600℃	800℃
出力因子(熱処理後)				
Sb 0%	0.00372	0.01358	0.01758	0.01998
Sb 1%	0.00393	0.0127	0.01495	0.01674
Sb 2%	0.00386	0.00703	0.00849	0.0091

## 【0043】

図5および表3から理解されるように、いずれの場合も、温度の上昇とともに出力因子Pは増大している。得られた最大値は、室温で約 $1.3 \times 10^{-4} \text{W/m} \cdot \text{K}^2$ 、また高温では約 $2.8 \times 10^{-4} \text{W/m} \cdot \text{K}^2$ （ともに熱処理前のSb2%ドーピング試料）と高い値が得られた。このようにSbのドーピングによって、ゼーベック係数をそれほど変化させずに電気抵抗率を下げる事が出来るため、出力因子Pを大きく出来る事が確認された。また一方で熱処理はゼーベック係数の絶対値および電気抵抗率をそれぞれ増加させる。熱処理と元素置換を組み合わせることによっても、高い効果が得られることが示された。

## 【0044】

本発明の実施例ではNbCoSnの組成式で記載されるハーフホイスラー合金とNbCo(Sn<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>) (x=0.01, 0.02)の組成式で記載されるハーフホイスラー合金の双方の性質を説明したが、本発明がこの実施例に限定されないことは勿論である。

## 【0045】

## 【発明の効果】

以上のとおり、本発明に係る熱電変換材料は250Kから800K以上にも及ぶ広い温度範囲で高い熱電変換特性を示し、原材料がニオブ、コバルト、スズ等といった比較的安価で入手しやすく合成しやすい元素で構成されており、特に民

生用に適用する場合において大いに有利であり、また高温側で特に良い性能を示すことから、排熱発電等の用途にきわめて優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

ハーフホイスラー合金の結晶構造を示した図

【図 2】

実施例における NbCoSn の X 線回折の結果を示す図

【図 3】

実施例における NbCoSn および NbCoSn に Sb をドーピングした系の熱処理前と熱処理後のゼーベック係数の温度依存性を示す図

【図 4】

実施例における NbCoSn および NbCoSn に Sb をドーピングした系の熱処理前と熱処理後の電気抵抗率の温度依存性を示す図

【図 5】

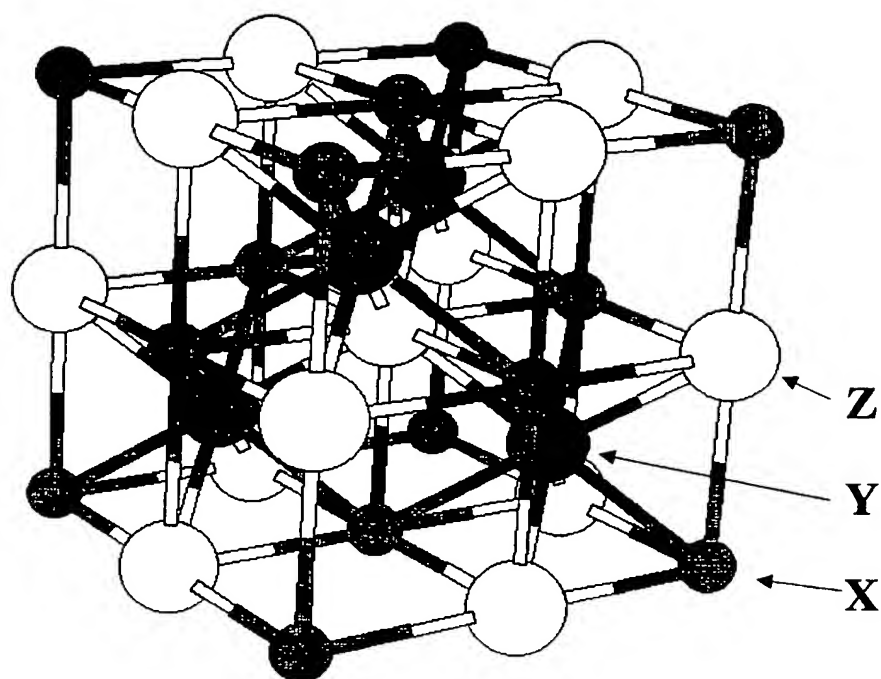
実施例における NbCoSn および NbCoSn に Sb をドーピングした系の熱処理前と熱処理後の出力因子の温度依存性を示す図



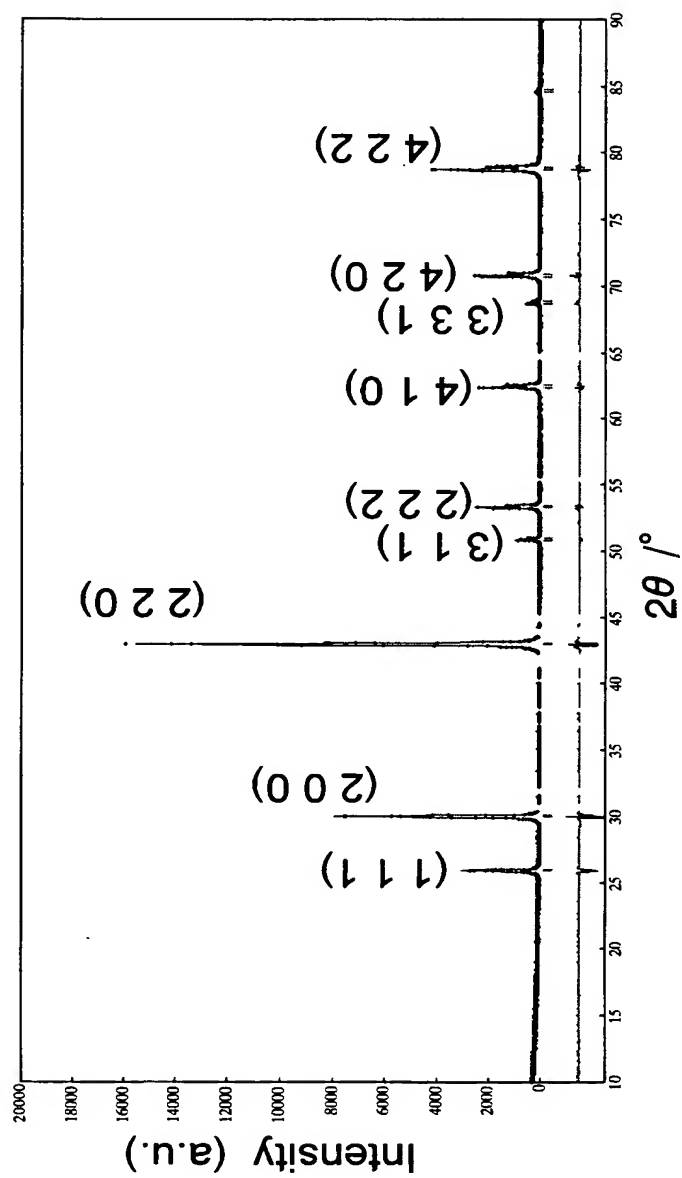
【書類名】

図面

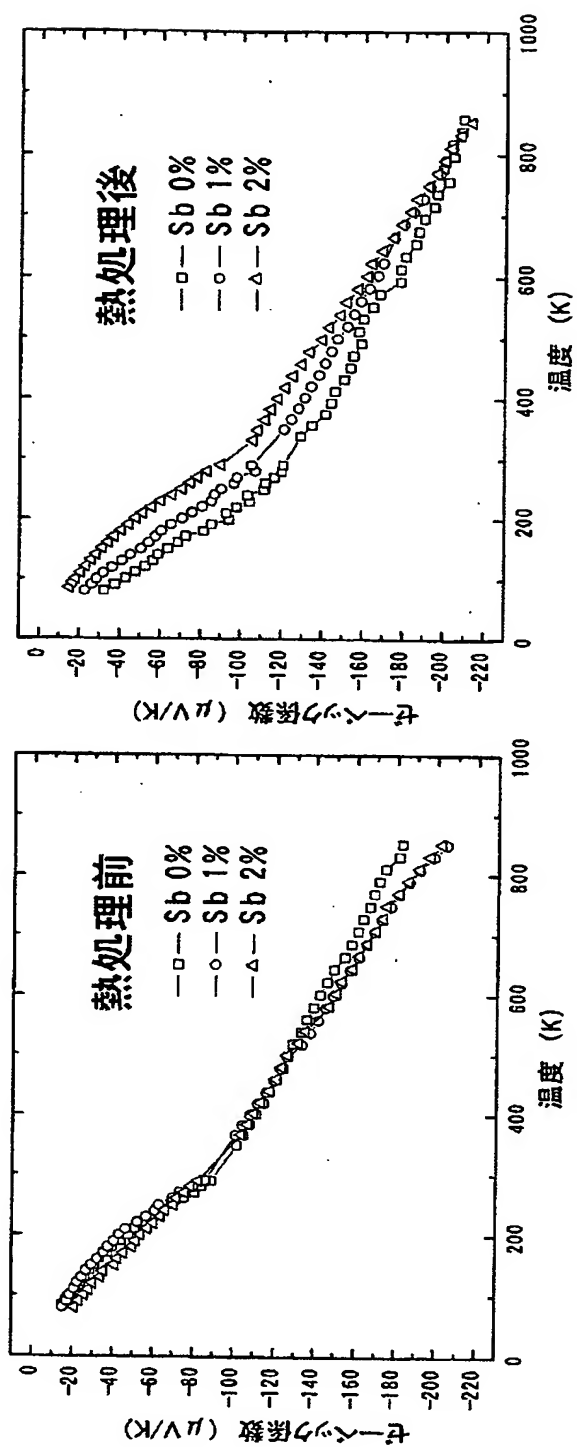
【図 1】



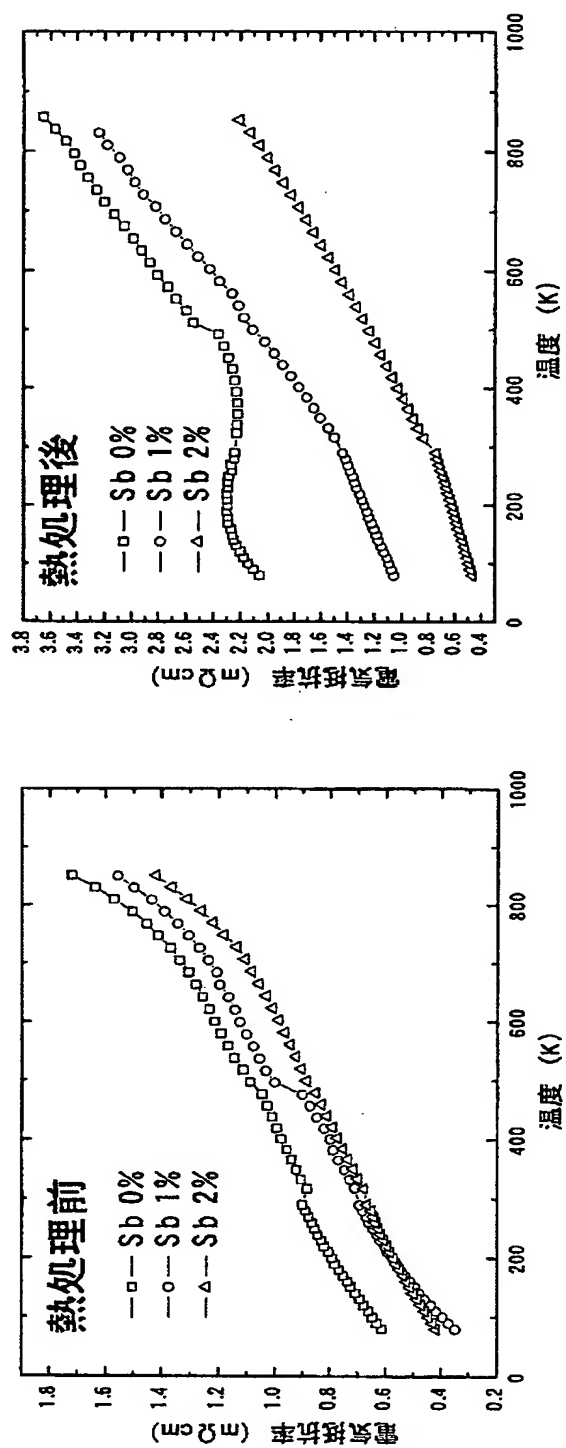
【図 2】



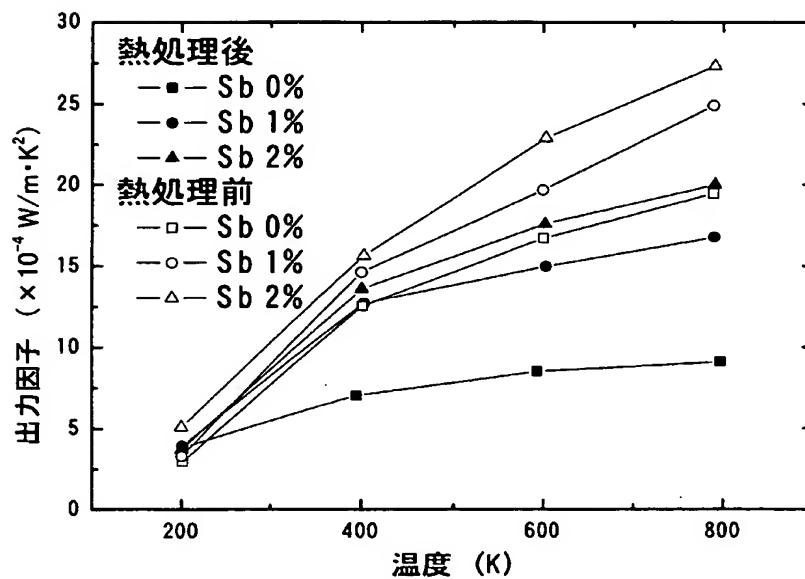
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 広い温度範囲で高い熱電変換特性を示し、原材料が比較的安価で入手しやすく合成しやすい元素で構成されており、安全性の高い熱電変換材料を得る。

【解決手段】 本発明は主成分が組成式  $X Y Z$  で記述されるハーフホイスラー合金であり、 $X$  は 5 A 族元素から選択された少なくとも 1 種類の元素からなり、 $Y$  は  $C o$ 、 $R h$  および  $I r$  からなる群から選択された少なくとも 1 種類の元素からなり、 $Z$  は  $S n$ 、 $G e$  からなる群から選択された少なくとも 1 種類の元素からなることを特徴とする熱電変換材料を提供する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 6 8 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社